

PROGRAMME

DES PRODUITS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Préparés dans le laboratoire de l'Ecole supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

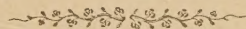
COMME ÉPREUVE PRATIQUE DU 3^e EXAMEN PROBATOIRE
(Deuxième partie)

PAR

A. LAGHEAT

Né à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET RICHOMME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5
1891

PROFESSEURS

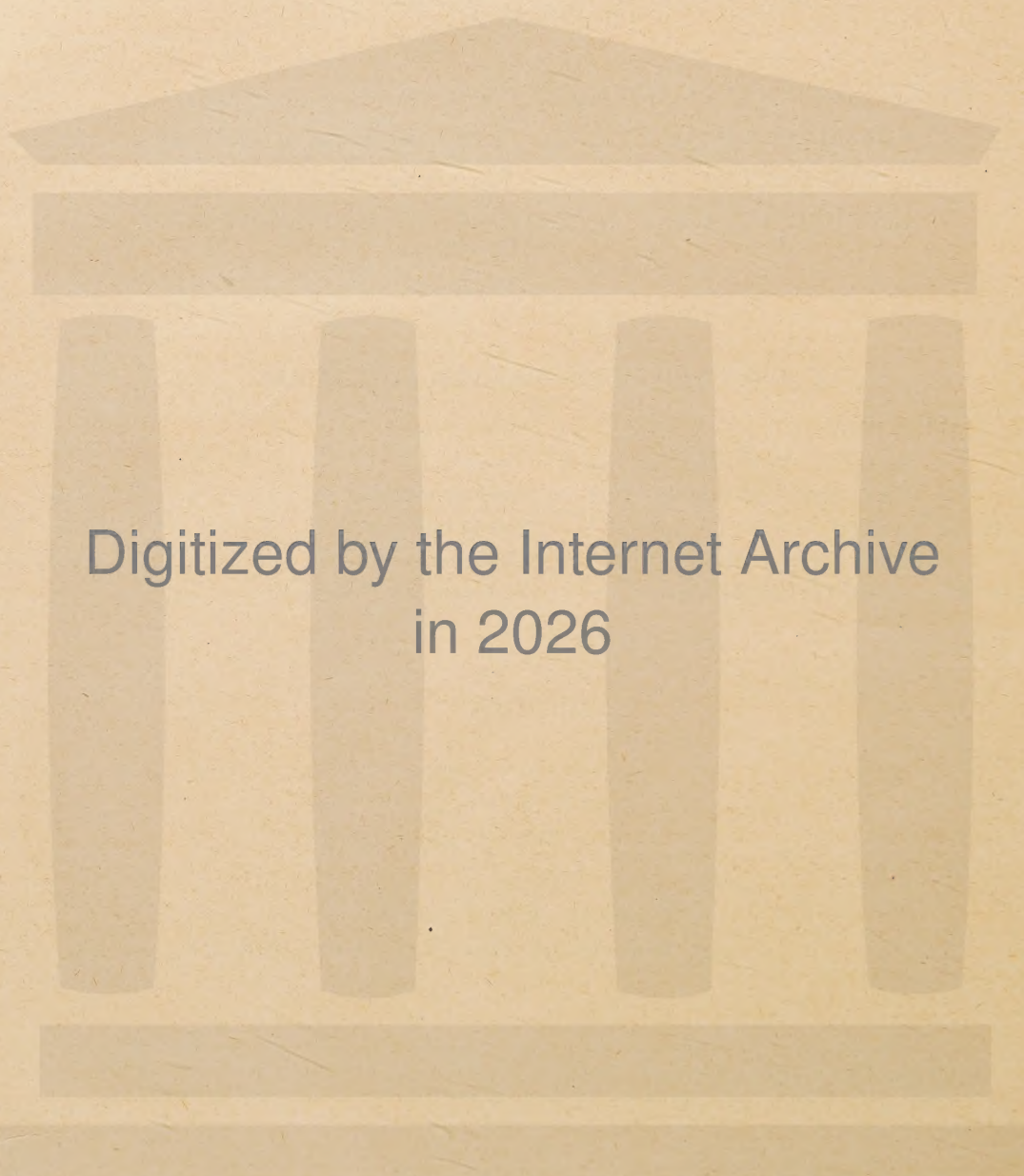
COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

AGRÉGÉS

Secrétaire: H. GOT (I. P. ).

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (I. P. .

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555606_0036

PROGRAMME

DES PRODUITS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

PREMIÈRE OPÉRATION

Acide sulfurique pur. — Acide sulfurique officinal. — Formule atomique SO_4H^2 . — Poids moléculaire, 98.

Acide sulfurique du commerce. — Impuretés et manière de les reconnaître. — L'acide sulfurique, dont la préparation a été décrite dès le XV^e siècle, mais dont la composition exacte n'est connue que depuis Lavoisier, est obtenu en grand dans l'industrie. Le procédé consiste essentiellement à oxyder l'acide sulfureux en employant comme intermédiaires les composés oxygénés de l'azote en présence de l'air et de la vapeur d'eau.

Mais l'acide livré ainsi par le commerce n'est pas pur. Les impuretés, qui peuvent aller jusqu'à 2 ou 3 o/o du poids de l'acide, sont surtout des produits nitreux, du sulfate de

plomb provenant de l'attaque des bassines d'évaporation, et les acides arsénieux et arsénique, quand l'acide sulfureux employé résultait du grillage de pyrites arsenicales. On peut y reconnaître la présence du plomb, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans l'acide étendu de son poids d'eau. Il se forme un précipité noir de sulfure de plomb, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les produits azotés se reconnaissent à la coloration donnée par l'acide impur aux cristaux de sulfate de protoxyde de fer qu'on y aura immergés : cette coloration, due à l'absorption du bioxyde d'azote par le sulfate, est rose, s'il y a seulement des traces de produits nitreux, elle est brune s'il en existe une quantité notable. Enfin la présence de l'arsenic peut se constater à l'aide de l'appareil de Marsh.

Cet acide doit être exclusivement réservé à l'usage externe, à cause surtout du sulfate de plomb et des composés arsenicaux qu'il renferme toujours.

Acide sulfurique pur ou officinal. — Mode de préparation.

— Pour préparer l'acide sulfurique pur, le seul vraiment officinal, j'ai pris, selon les indications du Codex :

Acide sulfurique du commerce ou ordinaire. . 1000 gr.
et j'ai suivi le procédé suivant :

Verser cet acide dans une cornue en verre fort, d'un litre de capacité environ, et ajouter quelques centimètres cubes d'acide azotique. On transforme ainsi, pendant la distillation, l'acide arsénieux volatil en acide arsénique fixe, qui restera dans le résidu de l'opération. Puis ajouter environ 10 grammes de sulfate d'ammoniaque qui transformera, à l'aide de la chaleur, les produits nitreux en Az , Az^2O et H^2O , tous corps volatils qui passeront avec les premières parties de l'acide distillé; d'où la nécessité de toujours rejeter cette première partie. Enfin, il est avantageux, pour obtenir l'égale répartition de la chaleur et éviter ainsi des soubresauts dangereux, d'introduire dans la cornue quelques spirales de

fil de platine ou quelques fragments de silex à bords anguleux. Placer alors la cornue dans un bain de sable cylindrique et disposer celui-ci dans un fourneau en tôle, muni de son couvercle pour empêcher la condensation des vapeurs de l'acide contre le dôme de la cornue. Celle-ci doit s'engager dans un ballon en verre et on évitera d'employer ni lut ni bouchon. De plus, le ballon ne doit être refroidi que par l'air ambiant à cause de la température élevée à laquelle distille l'acide sulfurique. Pour la même raison, le col de la cornue doit arriver jusque dans la panse du ballon, de façon à ne pas recevoir les gouttes bouillantes d'acide sulfurique.

L'appareil étant ainsi disposé, j'ai placé d'abord quelques charbons ardents dans la galerie circulaire qui entoure la cornue et, peu à peu seulement, j'ai ajouté de nouveaux charbons. L'ébullition du liquide n'a pas tardé à se manifester, mais elle avait lieu contre les parois latérales et sans secousse. La distillation a été continuée de la sorte, jusqu'à obtenir à peu près les deux tiers du liquide mis en expérience. Au delà de ce terme, le sulfate de plomb qui se dépose par l'évaporation, occasionnerait des soubresauts dangereux. Si l'on avait besoin de purifier des quantités plus considérables d'acide sulfurique, il ne faudrait pas faire usage de cornue de plus grande capacité, l'opération offrirait trop de dangers; il vaut mieux alors augmenter le nombre des cornues.

L'acide ainsi distillé, aussitôt refroidi, était renfermé dans un flacon bouché à l'émeri et parfaitement sec.

Caractères physiques et chimiques de l'acide sulfurique pur. — L'acide sulfurique pur ou officinal est un liquide incolore, inodore, d'une consistance oléagineuse (esprit ou huile de vitriol); sa densité à $+ 15^{\circ}$ est de 1,843; il bout à 326° et se solidifie à $- 34^{\circ}$. Il se volatilise sans résidu; sa

composition le rapproche très sensiblement de la formule, en atomes: $\text{SO}^4 \text{H}^2$.

Il ne doit pas décolorer le sulfate d'indigo ni le permanganate de potasse, ni colorer les cristaux de sulfate ferreux pur; il ne doit pas brunir par l'acide sulfhydrique — 100 grammes de cet acide doivent saturer 63 gr. 2 d'oxyde de sodium ou 108 gr. 1 de carbonate de soude pur et anhydre.

L'acide sulfurique est un acide bibasique formant deux séries de sels: des sulfates acides $\text{SO}^4 \text{HM}'$ et des sulfates neutres $\text{SO}^4 \text{M}''$, selon qu'un atome seulement ou deux atomes d'hydrogène de l'acide sont remplacés par un métal monoatomique.

L'acide sulfurique précipite en blanc le chlorure de baryum, et ce précipité est insoluble dans l'acide nitrique ou dans une grande quantité d'eau. Le précipité de sulfate de baryte obtenu, étant calciné avec du carbonate de soude sur le charbon, est réduit, et passe à l'état de sulfure, facilement reconnaissable en ce que, humecté d'eau, il tachera en noir une lame d'argent.

Usages industriels et pharmaceutiques de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique est de tous les acides le plus employé dans les laboratoires et dans l'industrie. Grâce à sa fixité, il sert à la préparation des acides carbonique, azotique et chlorhydrique. Dans cette dernière opération, en réagissant sur le sel marin, l'acide sulfurique donne, en même temps que l'acide chlorhydrique, le sulfate de soude nécessaire à la préparation de la soude et, par conséquent, à la fabrication du verre ordinaire, du verre à glaces, du savon, etc. L'insolubilité du sel qu'il forme avec la chaux le fait employer dans la préparation du phosphore et des acides citrique, tartrique et stéarique. Il est utilisé dans la fabrication des aluns, des sulfates de fer, de cuivre et de mercure.

Très étendu, il sert, avec le zinc, à la préparation du gaz hydrogène et à la production des courants électriques nécessaires à la galvanoplastie, dorure, argenture et à la télégraphie. A un plus grand degré de concentration, il décape, à froid, le cuivre et l'argent; à chaud, il sert à affiner les métaux précieux; enfin, il trouve son application dans la fabrication du sucre de fécule et dans l'épuration des huiles.

Ce sont là seulement ses applications industrielles et du reste les principales, car il n'est presque pas de corps pour lequel on n'ait à rappeler un usage de cet acide. Dans les laboratoires, il sert en outre fréquemment, grâce à son avidité extrême pour l'eau, à dessécher sous une cloche les produits chimiques cristallisés.

Son mélange avec l'eau, qui s'opère avec contraction, est utilisé pour obtenir un grand dégagement de chaleur; c'est ainsi que 4 parties d'acide mêlées à 1 partie de glace pilée donnent une température dépassant $+ 100^{\circ}$; tandis qu'inversement, 1 partie d'acide et 4 de glace donnent un froid de $- 20^{\circ}$, parfois employé comme mélange réfrigérant.

L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau est telle que cet acide carbonise les substances organiques: papier, liège, sucre, bois, tissus végétaux et animaux, etc., en déterminant la formation d'eau aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène que ces substances renferment. C'est donc un caustique puissant qui corrode, puis détruit les tissus en les colorant en noir; il sert ainsi quelquefois à l'extérieur, mais son emploi est dangereux et demande une main exercée; de plus, pour remédier à l'inconvénient qui résulte de sa fluidité, on mélange à cet acide la moitié de son poids de safran (caustique de Velpeau) ou de charbon (caustique de Rust).

Au contraire, étendu convenablement, il donne: la limonade sulfurique du Codex, usitée à l'intérieur comme tem-

pérante et rafraîchissante (fièvre typhoïde, hémorragies passives, diarrhée, etc.)

Enfin, l'acide sulfurique est la base de l'eau de Rabel, dite aussi acide sulfurique alcoolisé, qui est inscrite au Codex, mais qui, inusitée aujourd'hui comme médicament, ne sert plus guère en pharmacie qu'à dissoudre le sulfate de quinine.

DEUXIÈME OPÉRATION

Stannate de potasse. — Formule atomique $K^2SnO^3 + 3H^2O$.

Acides stannique et métastannique et leurs sels. — Le bioxyde d'étain ou acide stannique SnO^2 qu'on rencontre dans la nature, cristallisé en prismes droits à base carrée (cassitérite) constitue, préparé artificiellement, une masse blanche susceptible de se combiner aux bases, pour donner avec elles des stannates.

Mais, suivant leur mode de préparation, il existe deux sortes d'hydrates SnO^2, H^2O et $Sn^5O^{14}H^2, 4H^2O$, qu'on considère comme des acides, et qui ont des propriétés chimiques différentes; ce sont : l'acide stannique, qui a pour formule SnO^3H^2 et qui correspond à l'acide silicique SiO^3H^2 ou à l'acide carbonique hypothétique CO^3H^2 ; et l'acide métastannique, dont la formule est $Sn^5O^{15}H^{10}$ et qui constitue un acide pentastannique: $(SnO^3H^2)^5 = Sn^5O^{15}H^{10}$. Le premier ($SnO^2, H^2O = SnO^3H^2$) s'obtient en précipitant une solution de bichlorure d'étain par l'ammoniaque, un carbonate alcalin ou le carbonate de calcium, ou encore en précipitant les stannates SnO^3M'' par HCl . Il forme une masse gélatineuse qu'on lave sur

un filtre et qu'on sèche. Récemment précipité, il est soluble dans la potasse, l'ammoniaque et les acides concentrés; mais, après dessiccation complète, il n'est plus soluble dans l'acide nitrique. Cette transformation s'opère même en présence de l'eau, au bout de quelques jours.

On prépare le second ($\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{H}^2, 4\text{H}^2\text{O} = \text{Sn}^5\text{O}^{15}\text{H}^{10}$) en faisant agir sur l'étain l'acide nitrique concentré. Il se dégage du bioxyde d'azote, et la liqueur contient de l'azotate d'ammoniaque. L'étain est passé à l'état de bioxyde, mais c'est un hydrate différent de l'acide stannique ordinaire: on le nomme acide métastannique. C'est ainsi que les sels qu'il forme, chauffés avec un excès d'alcali, se transforment en stannates ordinaires, tandis que ces derniers, chauffés seuls, se changent en métastannates, une partie de leur alcali redevenant libre.

Mode de préparation employé pour le stannate de potasse.—

Le stannate de potasse a pour formule $\text{K}^2\text{SnO}^3, 3\text{H}^2\text{O}$.

Pour obtenir ce corps, j'ai pris du bioxyde d'étain préparé par l'action de l'acide nitrique sur l'étain, et je l'ai calciné pour chasser les produits nitreux et autres impuretés. Puis j'ai fondu 15 grammes de potasse caustique dans un creuset en porcelaine de 60 centimètres cubes de capacité, et ajouté ensuite peu à peu 40 gr. de bioxyde d'étain. J'ai chauffé la masse jusqu'à production d'une sorte d'ébullition et, ayant dissous dans l'eau, j'ai cherché à obtenir en cristaux le stannate de potasse.

Cette marche ainsi que les doses employées sont celles indiquées par Wurtz pour préparer ce sel cristallisé. Malgré deux essais successifs et infructueux, j'ai recommencé une troisième fois; mais, comme la première, je n'ai pu obtenir qu'une masse gélatineuse, qui est bien du stannate de potasse, il est vrai, puisque, traitée en solution acide par un courant

d'hydrogène sulfuré, elle m'a donné un abondant précipité jaune, absolument caractéristique, de bisulfure d'étain (or mussif), mais qui sans doute est très longue à cristalliser et qui peut-être ne le serait qu'au bout d'un temps bien plus long.

Caractères physiques et chimiques des stannates. — Le stannate de potasse cristallise avec trois molécules d'eau. Ces cristaux sont rhomboédriques, clivables, souvent mâclés ; ils sont blancs, très solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool. Ce sel est éminemment alcalin et très caustique. La solution est précipitée par un grand nombre de sels solubles, y compris les sels alcalins, et peu à peu elle paraît se transformer en métastannate. Chauffé, ce corps se déshydrate et se dissout alors dans l'eau avec élévation de température.

Le stannate de potasse, en solution acidulée par l'acide chlorhydrique, présente à l'analyse les caractères suivants : Elle donne : par l'hydrogène sulfuré, un précipité jaune de sulfure stannique, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque ; par la potasse, un précipité blanc d'hydrate soluble dans les acides et dans un excès de réactif ; elle ne réduit pas le bichlorure de mercure, ce qui distingue les sels de bioxyde des sels de protoxyde ; enfin, comme tous les composés de l'étain, calcinée sur le charbon avec un peu de carbonate de soude, elle donne un globule métallique d'étain.

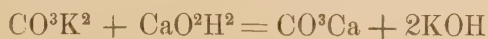
Usages des sels d'étain. — Le bioxyde d'étain entre dans la composition des émaux. On emploie en teinture, comme mordant, un stannate de soude, obtenu en chauffant ensemble de l'étain, de la soude et de l'azotate de soude.

TROISIÈME OPÉRATION

Potasse à l'alcool ou hydrate de potasse pur KOH — Poids moléculaire, 56.

Potasse à la chaux. — Mode de préparation et impuretés de ce produit. — Le potassium, métal isolé pour la première fois, en 1807, par H. Davy, forme avec l'oxygène, dont il est extrêmement avide, plusieurs combinaisons : un oxyde K^2O , un bioxyde K^2O^2 , et un tétroxyde K^2O^4 . Au premier de ces corps, K^2O correspond un hydrate KOH, connu sous le nom de potasse caustique, et qui est une base énergique. fréquemment usitée en médecine et dans les laboratoires.

On prépare la potasse caustique ordinaire, dite « à la chaux », en traitant une solution de carbonate de potassium pur par de la chaux éteinte et faisant bouillir le mélange dans une chaudière en fer. Le carbonate de calcium, qui prend naissance par double décomposition, étant insoluble, se précipite.



La double décomposition n'a lieu que lorsque les solutions sont « étendues ». Dans le cas contraire, une réaction inverse aurait lieu, c'est-à-dire que la potasse décomposerait le carbonate de calcium. Voici du reste le détail du mode opératoire du Codex :

Faire bouillir les dissolutions pendant une demi-heure environ, s'assurer que l'opération est terminée en traitant par quelques gouttes d'eau de chaux la liqueur étendue de son volume d'eau et filtrée : cette liqueur ne doit plus se

troubler. Laisser alors déposer, décanner le liquide clair, l'évaporer rapidement à siccité dans une bassine en argent, chauffer le produit jusqu'à ce qu'il éprouve la fusion ignée et le couler. Par refroidissement, on obtient la potasse sous forme de plaques blanches. Mais la potasse caustique ainsi préparée est toujours impure : outre des traces des métaux empruntés aux vases qui ont servi à sa préparation, elle contient à l'état de mélange un excès de chaux et toutes les impuretés du carbonate de potasse (sulfate et chlorure de potassium).

Potasse pure ou à l'alcool.— *Procédé de préparation employé.*— Pour purifier et obtenir la potasse dite « à l'alcool », ou hydrate de potasse pur, j'ai traité par son poids d'alcool à 95°, après l'avoir réduite en poudre grossière.

Potasse caustique à la chaux. . . . 500 gr.
et j'ai ensuite exactement opéré d'après le procédé suivant, qui est du reste celui du Codex :

Faire macérer dans un vase en verre bien bouché, agiter fréquemment le mélange pour favoriser la dissolution de l'alcali. Après 48 heures, décanner la partie liquide et verser la même quantité d'alcool sur le résidu. Décanner après le même temps, et faire un troisième traitement semblable. Réunir toutes les solutions alcooliques et laisser déposer. Décanner la portion limpide, et distiller dans une cornue en verre au bain-marie, jusqu'à moitié environ du volume. Recueillir l'alcool à part. Vers la fin de l'opération, la liqueur prend une teinte rougeâtre foncée, et peu après on voit apparaître à la surface une matière noire, charbonneuse (impuretés), qu'il faut enlever avec soin à l'aide d'une spatule en argent, pour qu'elle ne colore pas le produit. Le liquide, débarrassé de cette matière brune, est limpide et incolore. Lorsqu'il sera en fusion tranquille et que, malgré l'intensité du feu, il

ne présentera plus trace d'ébullition, versez-le par portion sur un plateau en argent, ou à défaut sur une table en marbre légèrement huilée.

Caractères physiques et chimiques de la potasse pure. — La potasse ainsi obtenue ou potasse à l'alcool est pure; elle contient seulement un petit excès d'eau, quelques traces de chlorure de potassium que l'action de l'alcool n'a pas complètement éliminée, et une très petite quantité de carbonate qui s'est formé au contact de l'air pendant la dernière opération. Cet hydrate est en masse solide, blanche, excessivement caustique et déliquescence. Elle attire puissamment l'eau et l'acide carbonique de l'atmosphère, et se liquéfie si elle reste exposée à l'air. Aussi faut-il l'enfermer dans un flacon bien clos et placé dans un endroit sec (Codex).

La potasse est fusible au rouge sombre; volatile, sans décomposition, au rouge; elle se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, et se dissocie au rouge blanc.

La dissolution de cette base verdit le sirop de violettes, brunit le papier de curcuma et ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide.

Usages industriels et pharmaceutiques de la potasse. — Elle est employée, dans les laboratoires, pour précipiter les oxydes insolubles. Les dissolutions caustiques de cet alcali impur, aussi bien du reste que celles de soude, sont usitées dans l'industrie pour le blanchiment des toiles, la fabrication des savons, etc.

En médecine, elle n'est guère ou pas employée à l'intérieur.

A l'extérieur, elle sert souvent comme escharotique (pierre à cautère), mais elle a l'inconvénient de produire des eschares difficiles à circonscrire, par suite de la facilité avec laquelle elle attire l'humidité de l'air. Aussi préfère-t-on la

mélanger intimément avec son poids de chaux vive. Elle constitue ainsi la poudre de Vienne du Codex. Additionnée de chaux, fondue et coulée dans une lingotière, elle prend le nom de caustique de Filhos, et, dans ce cas, les crayons obtenus doivent être immédiatement enveloppés de gutta-percha.

Injectons, lotions et collyres, en solution étendue, pour cautériser les petits ulcères.

QUATRIÈME OPÉRATION

Alcool absolu ou anhydre. — Formule atomique C^2H^6O

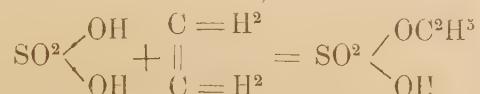
De la fermentation alcoolique. — L'alcool qui s'obtient aujourd'hui en grand dans l'industrie, et à tous les degrés de concentration que l'on désire, est un des corps les plus importants de la chimie organique. Il est le produit principal de la fermentation dite «alcoolique», laquelle produit le vin, la bière, le cidre et toutes les autres boissons fermentées. Cette formation d'alcool et aussi d'acide carbonique, aux dépens du sucre de divers produits naturels, est un acte chimique qui, comme l'a démontré M. Pasteur, est lié intimément à la vie de cellules végétales, de nature diverse, êtres vivants, qu'on nomme «*ferments*.» L'alcool ordinaire ou de vin, qui doit être préféré en médecine, se forme par l'action de la levûre de bière (*saccharomyces cerevisiæ*) sur le moût ou jus sucré du raisin.

Au point de vue chimique, cet alcool, dit éthylique, est le type d'une classe tout entière de corps $CH^3.OH$, $C^2H^5.OH$, $C^2H^7.OH$, etc., qu'on peut définir des hydrates de radicaux

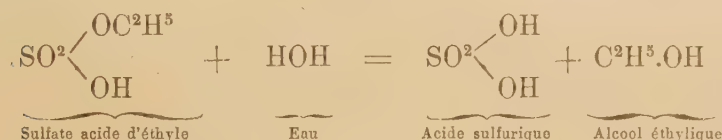
alcooliques, et auxquels se rattachent un nombre très considérable de composés organiques des plus importants.

Synthèse de l'alcool éthylique. — M. Berthelot, en 1855, a fait connaître un mode de préparation de l'alcool, en partant des éléments charbon et hydrogène. Après avoir produit l'acétylène, C^2H^2 , en combinant directement le carbone et l'hydrogène, au moyen de l'étincelle électrique, il a pu obtenir l'éthylène, C^2H^4 , en faisant arriver C^2H^2 sur la mousse de platine en présence de l'hydrogène. Puis C^2H^4 , traité par SO^4H^2 , lui a donné le composé éthéré $SO^4HC^2H^5$, sulfate acide d'éthyle, où un radical alcoolique monovalent, C^2H^5 , remplace 1 atome d'hydrogène de l'acide sulfurique.

$C^2H^4 + SO^4H^2 = SO^4HC^2H^5$ ou, en détaillant la formule :



Enfin, cet éther $SO^4HC^2H^5$, saponifié simplement par l'eau, a donné l'acide sulfurique et de l'alcool éthylique, d'après la réaction :



Préparation industrielle de l'alcool. — Ce n'est pas ici le lieu de faire l'histoire, même abrégée, de ce produit: dans une matière aussi vaste, on ne peut que se restreindre, et passer rapidement en revue les propriétés physiques, chimiques, modes de préparation et usages de ce produit.

On prépare l'alcool en distillant les liquides fermentés. Le point d'ébullition de l'alcool étant inférieur à celui de l'eau,

l'alcool passe le premier à la distillation; les appareils perfectionnés de l'industrie permettent de l'obtenir à 95° par cette simple méthode.

Le Codex emploie l'alcool à trois degrés différents: 60°, 85° et 95°.

Caractères physiques et chimiques de l'alcool éthylique. —

L'alcool rectifié, officinal, est un liquide incolore, très fluide, d'une odeur agréable et particulière, d'une saveur brûlante. Sa densité à + 15° est seulement de 0,8161. Il bout vers 79°9 et s'enflamme facilement par l'approche d'un corps en ignition. On ne la pas encore solidifié; il devient seulement visqueux dans un mélange de protoxyde d'azote liquide et d'acide carbonique solide, c'est-à-dire par un froid d'environ — 100°. Le mélange de l'eau et de l'alcool se fait avec contraction et élévation de température. Pour essayer un alcool, on constate d'abord sa neutralité aux papiers réactifs, puis on en évapore une petite quantité dans une capsule au bain-marie: il ne doit pas laisser de résidu, et on ne doit percevoir aucune odeur étrangère, pendant ni après son évaporation.

Il ne doit pas brunir par l'addition de son volume de SO^4H^2 officinal; enfin, dilué avec le double de son volume d'eau distillée, il doit donner une solution limpide, dans laquelle l'azotate d'argent ne produit ni coloration ni précipité.

On doit le conserver dans des vases bien bouchés, et placés dans un lieu frais. L'eau ne peut pas évidemment être considérée comme une impureté de l'alcool. La richesse d'un alcool, c'est-à-dire la proportion d'alcool absolu ou anhydre qu'il contient, règle sa valeur vénale: elle se détermine du reste aisément à l'aide de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac, en tenant compte de la température. Des tables construites d'avance indiquent la correction à faire pour toute tempé-

rature différente de $+15^{\circ}$, qui est celle pour laquelle a été construit l'instrument.

Usages industriels et pharmaceutiques de l'alcool. — L'alcool est un dissolvant précieux pour un grand nombre de corps: c'est ainsi que les résines, les essences, les éthers, les alcaloïdes; quelques corps simples: brome, iode, soufre, phosphore; les acides borique et phosphorique, et presque tous les acides organiques; la potasse, la soude; plusieurs sels: l'urée, la mannite, etc., etc. y sont plus ou moins solubles. Aussi est-il utilisé en pharmacie à ce titre, et l'on trouve inscrits au Codex: les «alcoolés ou teintures», les «alcoolatures» et les «alcoolats», tous médicaments dont les principes actifs ont été dissous à la faveur de l'alcool, et à l'action thérapeutique desquels s'ajoute, en outre, l'action médicale propre à ce véhicule.

L'alcool coagule l'albumine, la gélatine, d'où l'emploi de ces deux substances pour le collage du vin et de la bière; l'industrie se sert encore parfois de l'alcool, comme agent conservateur des substances organiques. L'alcool, enfin, est fréquemment usité en médecine. A l'intérieur, comme stimulant, diffusible et excitant; mais cette action est momentanée, et bientôt suivie d'un abaissement de température et d'une dépression de l'organisme; à l'extérieur, comme antiseptique et cicatrisant, l'alcool étant en effet un irritant assez énergique des tissus. L'alcool, injecté dans les veines, coagule le sang et cause très rapidement la mort.

Préparation de l'alcool absolu ou anhydre. — Pour préparer l'alcool absolu ou anhydre, c'est-à-dire absolument privé d'eau et marquant 100° à l'alcoomètre, à $+15^{\circ}$, — produit qui, du reste, ne s'emploie pas en pharmacie, — on met de l'alcool à 95° dans une cornue en verre, contenant de la

chaux vive pulvérulente (300 gr. environ de chaux vive pour 1 litre d'alcool), et on laisse macérer 24 heures, puis on distille au bain-marie. Ce produit lui-même retient encore des traces d'humidité, qu'on lui enlève en le laissant séjourner de nouveau 24 heures, sur la baryte anhydre, dans un flacon bien bouché, et en distillant ensuite une seconde fois le liquide décanté.

Dans cette opération, il m'a été avantageux de me servir de l'alcool provenant de la préparation de la potasse à l'alcool, lequel était déjà très concentré, l'eau qu'il contenait ayant servi pour la plus grande partie à dissoudre les impuretés de la potasse à la chaux.

CINQUIÈME OPÉRATION

Chlorure de manganèse. — Formule atomique MnCl^2 .

Modes divers de préparation du chlorure de manganèse. — Le chlorure de manganèse MnCl^2 que contiennent les résidus de la préparation du chlore, est tout à fait impur. Outre HCl libre, il est souillé par des chlorures de fer, de calcium et de baryum, et souvent par Ni . Co . Cu . et Pb .

Pour obtenir le chlorure de manganèse chimiquement pur, on traite donc les résidus filtrés de la préparation du chlore par un excès de craie; on mélange exactement, et on laisse en contact pendant plusieurs heures. L'acide carbonique du sel de chaux se dégage, et les métaux qui souillent le sel de manganèse sont précipités, en particulier le fer, le nickel et le cobalt; enfin, l'acide chlorhydrique libre est saturé. Quant au cuivre et au plomb, on s'en débarrasse par

un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre alors de nouveau, on fait évaporer, cristalliser et enfin on dessèche les cristaux sous une cloche à acide sulfurique. Auparavant, on a soin de débarrasser le produit, qui tombe généralement en déliquescence, du chlorure de calcium qu'il renferme, en dissolvant une partie des cristaux dans un peu d'eau et en lavant le reste avec la dissolution ainsi obtenue.

Mode de préparation employé. — Un second procédé que j'ai suivi, et qui permet d'arriver plus simplement au but, est de traiter une portion de la liqueur (résidus de la préparation du chlore) filtrée, par le sulfhydrate d'ammoniaque $(\text{NH}^4)^2\text{S}$, et de faire digérer ensuite le sulfure avec le reste de la solution. On précipite ainsi tous les métaux sans exception à l'état de sulfure; on filtre la liqueur qu'on concentre par évaporation, et on fait cristalliser; on obtient ainsi un chlorure de manganèse parfaitement pur.

Caractères physiques et chimiques des sels de manganèse. — Le chlorure de manganèse est en cristaux prismatiques, de couleur rose, solubles dans l'eau et l'alcool. Cesel communique à la flamme de l'alcool une couleur rouge caractéristique. Ses solutions donnent à l'analyse les réactions suivantes :

Par l'acide sulfhydrique, rien; par le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité couleur chair, devenant brun à l'air; par la potasse, un précipité blanc d'hydrate, fonçant rapidement à l'air et *insoluble* dans l'excès de réactif, ce qui distingue le manganèse du zinc, dont l'hydrate est très soluble dans un excès de potasse; par le peroxyde de plomb et l'acide nitrique à l'ébullition, elles donnent une coloration rouge pourpre, par suite de la formation d'acide permanganique. Enfin, lorsqu'on calcine un sel quelconque de manganèse

avec un mélange de carbonate et d'azotate de potasse, on obtient une masse verte de manganate de potasse qui, par les acides, deviendra rouge et se transformera en permanganate (réaction absolument caractéristique des sels de manganèse).

Usages du chlorure de manganèse.— Le chlorure de manganèse a été vanté comme antiseptique et désinfectant; il est quelquefois usité à ce titre, en gargarismes, dans les aphtes. Il est employé dans les arts.

SIXIEME OPÉRATION

Acétate neutre de cuivre.— Formule atomique. $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$.

Deux acétates de cuivre sont employés en médecine :

L'acétate basique de cuivre, ou vert-de-gris, ou verdet de Montpellier, où il s'obtient en grand pour les arts, en tenant des lames de cuivre plongées dans du marc de raisin : il est en pains assez volumineux, d'un vert-bleuâtre incomplètement soluble dans l'eau, et contient dans sa masse des parcelles de cuivre non attaquées.

Au contraire, l'acétate neutre de cuivre, ou cristaux de Vénus, ou verdet cristallisé $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$, se présente sous la forme de beaux cristaux prismatiques, d'un vert foncé, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Méthode suivie dans la préparation de l'acétate neutre de cuivre.— On peut l'obtenir soit en décomposant le carbonate

de cuivre par l'acide acétique, soit en précipitant, par une solution de sulfate de cuivre, de l'acétate de chaux ; on filtre pour séparer le sulfate de chaux, on évapore et on fait cristalliser.

Mais il est encore plus simple (et c'est le moyen que j'ai employé dans cette préparation) de dissoudre l'acétate basique de cuivre ou verdet dans l'eau, et, en concentrant, de le faire cristalliser en présence d'un excès d'acide acétique.

Caractères physiques et chimiques de l'acétate neutre de cuivre.— Ce sel cristallise avec une molécule d'eau ; il perd cette eau de cristallisation vers 140° : chauffé vers 300°, il se décompose ; il se dégage de l'acide acétique, et en même temps de l'acétone, des gaz combustibles et de l'anhydride carbonique. Le produit rectifié de cette distillation était autrefois employé en pharmacie, sous le nom de « vinaigre radical. »

A l'analyse, l'acétate de cuivre se caractérisera assez facilement. Sa solution, traitée par l'acide sulfurique, donnera des vapeurs d'acide acétique, et, si l'on ajoute de l'alcool, il se dégagera une odeur agréable d'éther acétique. Par le nitrate d'argent, on obtiendra, en liqueur concentrée et neutre, un précipité blanc cristallin d'acétate d'argent, et le mélange, porté à l'ébullition, ne noircira pas ; caractère qui distingue les acétates des formiates, l'acide acétique ne réduisant pas l'azotate d'argent.

Enfin, comme tout autre acétate, l'acétate de cuivre *sec*, chauffé avec l'acide arsénieux, développera l'odeur alliagée et désagréable de l'oxyde de cacodyle.

Le cacodyle peut être considéré comme un radical monovalent, provenant de la combinaison de deux molécules de

méthyle, avec un atome d'arsenic trivalent : sa formule est $[(CH^3)^2As]'$; son oxyde aura donc pour formule :



Cette réaction, absolument caractéristique des acétates, était assez intéressante pour s'y arrêter un instant.

Quant au cuivre, il se reconnaîtra très facilement : par l'hydrogène sulfuré ou les sulfures alcalins, précipité noir de sulfure de cuivre, $Cu S$, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque ; par la potasse, précipité bleu d'hydrate qui, à l'ébullition, se transformera en oxyde noir ; par l'ammoniaque en excès, on obtiendra une belle solution bleue, dite « eau céleste » ; une lame de fer, plongée dans une solution d'acétate de cuivre, se recouvrira d'une couche rougeâtre de cuivre métallique ; enfin rappelons que tous les sels de cuivre colorent la flamme du chalumeau en un beau vert, éclatant, tout à fait caractéristique.

Usages de l'acétate de cuivre.— L'acétate de cuivre est styptique et très vénéneux ; c'est à lui certainement, bien plus qu'à tout autre sel de cuivre, que sont dus les empoisonnements chroniques et professionnels.

Il est usité quelquefois en médecine, à l'extérieur, comme astringent et caustique, de la même façon que le sulfate de cuivre, mais il est plus actif. En pharmacie, il sert à la préparation du vinaigre radical (Codex 1866).

L'acétate basique de cuivre entre dans l'onguent égyptiac (médecine vétérinaire) et est utilisé dans l'industrie pour la peinture et pour la teinture en noir.

SEPTIÈME OPÉRATION

Acide benzoïque. ~ Formule atomique $C^7H^5O.OH$.

Méthode suivie dans la préparation de l'acide benzoïque.—

L'acide benzoïque ou hydrate d'oxyde de benzoïle existe dans la vanille, la fève tonka, le mélilot et différents baumes ; mais on le retire du benjoin, où il se trouve tout formé et en plus grande quantité : c'est au XVI^e siècle que l'on a donné, pour la première fois une méthode pour obtenir l'acide benzoïque. Celui que j'ai préparé a été fait par sublimation, en suivant exactement la marche du Codex, qui donne la formule suivante :

Benjoin en poudre grossière. . . 500 gr.

Sable fin, tamisé. 500 gr.

Mélanger exactement le benjoin et le sable, introduire le tout dans un vase dit « camion » qui puisse supporter l'action de la chaleur ; le recouvrir d'une feuille de papier gris à filtrer, que vous collerez sur les bords du vase de manière à tendre le papier. Disposer au-dessus un long cône en carton blanc, s'adaptant par sa base aux bords du camion : luter les jointures avec des feuilles de papier collé. Chauffer sur un feu modéré pendant une ou deux heures. Laisser refroidir et détacher le cône. L'acide, dont les vapeurs ont été filtrées en quelque sorte à travers le papier gris, se sera condensé

sous forme de longues aiguilles blanches, à la surface intérieure du cône en carton, au-dessus de la lame de papier.

Il faut assez de feu pour apercevoir des vapeurs se dégager par une petite ouverture, qu'il convient de laisser au sommet du cône, mais ces vapeurs doivent être peu abondantes : selon le cas, il faudra donc augmenter ou ralentir l'intensité du foyer.

1,000 grammes de benjoin de bonne qualité peuvent donner jusqu'à 40 gr. d'acide benzoïque.

Caractères physiques et chimiques de l'acide benzoïque et de ses sels. — L'acide ainsi obtenu est en longues aiguilles ou lamelles blanches, brillantes, d'une odeur agréable et pénétrante, due à l'essence qu'il renferme. Il est très peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante ; l'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il fond à 121°, bout à 249° et distille sans altération ; il se sublime déjà du reste vers 150°. Sa saveur est acide et balsamique.

La plupart des sels formés par cet acide sont solubles dans l'eau ; les benzoates alcalins le sont aussi dans l'alcool ; l'acide benzoïque et ses sels sont caractérisés chimiquement par les réactions suivantes.

Les acides minéraux précipitent l'acide benzoïque de ses sels : le perchlorure de fer donne, dans les solutions des benzoates alcalins, un précipité jaune-brunâtre de benzoate ferrique. Un mélange d'alcool, d'ammoniaque et de chlorure de baryum ne précipite pas par l'acide benzoïque ou un benzoate, tandis qu'il précipite par l'acide succinique. Enfin, l'acide benzoïque, chauffé avec un excès de chaux hydratée, se décompose et il se dégage de la benzine, mais pas d'ammoniaque, ce qui le distingue de l'acide hippurique.

Propriétés médicales et usages de l'acide benzoïque. — Ses

propriétés le font employer, à l'intérieur, comme stimulant balsamique et diaphorétique, mais seul, l'acide benzoïque obtenu par sublimation semble véritablement efficace. Il faut remarquer, en effet, que l'acide ainsi préparé contient, comme nous l'avons déjà dit, une huile volatile à laquelle il doit non seulement son odeur agréable, mais probablement aussi son action thérapeutique.

Introduit dans l'organisme, l'acide benzoïque se transforme en acide hippurique qui est éliminé par les urines.

Acides benzoïques du commerce. — Quant à l'acide benzoïque du commerce, même celui dont l'étiquette porte comme mention : « acide benzoïque du benjoin », il n'est retiré que de l'urine putréfiée de cheval, de vache, et d'autres animaux herbivores. Ces urines fraîches contiennent, en effet, un acide découvert, pour la première fois, dans l'urine de cheval, par Liebig, en 1829, et qu'il a nommé pour cela « acide hippurique ». Il suffit de faire bouillir ces urines putréfiées avec l'acide chlorhydrique ; l'acide hippurique est décomposé, et il se forme de l'acide benzoïque que l'on fait simplement cristalliser par refroidissement. Cet acide benzoïque, « dit quelquefois d'Allemagne », parce qu'on l'a d'abord fabriqué dans ce pays, est préparé maintenant en France sur une grande échelle.

On a même trouvé, il y a quelques années, le moyen de retirer un acide benzoïque, à odeur empyreumatique, de la distillation des produits de la houille (MM. Depouilly). Quoiqu'il en soit, l'acide benzoïque officinal doit être préparé par sublimation et retiré du benjoin, en suivant le procédé du Codex 1884 ci-dessus indiqué. Il se distingue du reste facilement et à première vue par un aspect un peu moins blanc, mais par des aiguilles plus longues et plus soyeuses,

et surtout par son odeur pénétrante, agréable et absolument caractéristique.

HUITIÈME OPÉRATION

Ammoniaque pure. — Formule atomique NH^3 .

Ammoniaque liquide ordinaire et ammoniaque pure. — Modes de préparation. — L'ammoniaque employée en pharmacie n'est pas l'ammoniaque pure, qui est gazeuse, mais bien sa dissolution concentrée dans l'eau. Aussi l'appelle-t-on plus exactement «alcali volatil» ou «ammoniaque liquide».

On prépare l'ammoniaque en chauffant un mélange de chaux éteinte et de chlorhydrate d'ammoniaque; le courant de gaz ammoniac produit se rend dans une série de flacons de Woulf, remplis environ à moitié seulement d'eau distillée, à cause de l'augmentation de volume que subira la dissolution d'ammoniaque.



Eteindre d'abord 12 parties de chaux vive dans 4 parties d'eau, mélanger dans un flacon avec 15 parties de sel ammoniac pulvérisé, et ajouter assez d'eau pour diviser le mélange par agitation. Chauffer au bain de sable. Ne mettre dans le flacon laveur que très peu d'eau, de façon à perdre le moins possible de gaz. AzH^3 gazeux, très soluble, disparaît de suite au contact de l'eau, mais la solution ammoniacale produite, à cause de sa légèreté, ne retombe pas au fond du flacon de Woulf; aussi faut-il faire plonger entièrement le tube abducteur; enfin, pour obtenir une solution

saturée, refroidir le flacon de Woulf, car l'élévation de température produite par la condensation de l'ammoniaque dans l'eau, ne tarderait pas à s'opposer à la dissolution du gaz.

Mais on prépare aussi la solution ammoniacale en distillant, au lieu du mélange précédent, l'ammoniaque impure du commerce, à laquelle on ajoute préalablement un peu de chaux, afin de décomposer le carbonate d'ammoniaque qui, sans cela, accompagnerait le gaz ammoniac dans la distillation: c'est le procédé du Codex et c'est celui que j'ai suivi. Les mêmes précautions ci-dessus indiquées sont du reste également nécessaires; il y a 3 flacons de Woulf en série, le premier contenant 100 gr. environ de lessive de savonniers, et les deux autres de l'eau distillée à moitié environ de leur capacité. Le dernier flacon, l'opération terminée, donnera de l'ammoniaque faible pouvant servir à une opération ultérieure, et le flacon du milieu contiendra de l'ammoniaque très pure, qui devra marquer 0,925 au densimètre et être conservée dans des flacons bouchés à l'émeri.

Impuretés du produit commercial.— L'ammoniaque ordinaire, livrée par le commerce, est obtenue aujourd'hui en quantités considérables, comme produit secondaire, dans les usines à gaz: elle contient ordinairement du cuivre, divers sels, principalement de chaux, des produits empyreumatiques reconnaissables à leur odeur, après saturation de l'alcali par l'acide sulfurique; enfin les acides carbonique, sulfurique et chlorhydrique. Elle est souvent falsifiée par de l'eau en excès, qu'on reconnaîtra à l'aide d'une simple pesée au densimètre, celle du commerce, comme l'ammoniaque officinale, devant marquer 0,925.

Caractères physiques et chimiques de l'ammoniaque pure.— L'ammoniaque pure est un liquide incolore, plus léger que

l'eau, de saveur âcre, caustique et alcaline, d'une odeur caractéristique, suffocante, et tellement forte et pénétrante qu'elle peut même asphyxier. Exposée à l'air, elle absorbe de l'acide carbonique, en même temps qu'elle perd de son gaz et par conséquent n'est plus saturée. Il faut donc la tenir dans des flacons bien bouchés.

L'ammoniaque officinale, étendue d'eau, ne se trouble pas ; elle ne se colore pas par l'acide sulfhydrique ; évaporée sur une lame de platine, elle ne doit laisser aucun résidu. Traitée par l'acide azotique en excès, elle ne doit pas se colorer en rouge (produits bitumineux), ni se troubler par le chlorure de baryum (sulfates), ni par l'azotate d'argent (chlorures). Si l'ammoniaque est carbonatée, essayée avec l'eau de chaux CaO^2H^2 , elle donnera un précipité de carbonate de chaux CO^3Ca . — L'ammoniaque est facile à reconnaître, d'abord à son odeur et à son alcalinité ; elle bleuit le papier rouge de tournesol humide ; de plus, elle précipite en brun le réactif de Nessler (iodure mercurique dissous jusqu'à refus dans iodure de potassium, et potasse caustique) ; enfin, elle détermine dans une solution de bichlorure de mercure, non pas un précipité jaune d'oxyde mercurique, mais un précipité blanc de chloramidure mercurique, ayant pour formule : $(\text{HgCl})^2\text{H}^2\text{AzCl}$: c'est le sel connu sous le nom de « précipité blanc des Allemands » et qui est quelquefois employé en thérapeutique comme médicament mercuriel.

Usages de l'ammoniaque pure. — Le gaz ammoniac agit d'abord comme excitant local, puis comme stimulant général, dès qu'il a pénétré dans le torrent circulatoire.

Aussi, respire-t-on de l'ammoniaque, mêlée à l'air, dans les syncopes, et asphyxies. Usitée à l'extérieur comme révulsif, elle amène une vésication rapide (vésicatoire ammoniacal).

A l'intérieur, on l'administre à la dose de 6 à 8 gouttes,

étendue d'eau, contre l'ivresse; elle agit alors comme stimulant et diaphorétique énergique.

Elle fait la base d'un alcoolé, de divers alcoolats, du baume opodeldoch, du liniment ammoniacal et du vésicatoire de Gondret. Enfin elle entre, unie à d'autres substances, dans un grand nombre de préparations.

NEUVIÈME OPÉRATION

Acide acétique cristallisable.— Acide acétique pur, monohydraté.
Formule atomique $C^2H^4O^2$ — Poids moléculaire 60.

Acide acétique du commerce. — Préparation. — Impuretés. — L'acide acétique du commerce s'extrait des produits liquides de la distillation du bois. Après avoir neutralisé les liqueurs par le carbonate de soude, on chauffe, vers 300° , l'acétate de soude formé, de façon à carboniser les matières bitumineuses qui souillent ce sel. Puis on distille cet acétate, préalablement desséché, avec l'acide sulfurique, et l'on obtient ainsi un liquide qui, à la densité de 1,060, contient 50 p. 100 d'acide acétique cristallisable, est incolore, d'une odeur et d'une saveur très prononcée de vinaigre, mais qui renferme de l'eau en excès, sulfate et acétate de soude, acides sulfurique et chlorhydrique, acétone, créosote, et des produits volatils pyrogénés du bois. En cet état, il a été vanté comme un excellent antiseptique.

Acide acétique pur, cristallisable. — Mode de préparation employé. — C'est Lowitz, chimiste russe, qui, le premier, à la fin du siècle dernier, prépara l'acide acétique cristallisable. Celui que j'ai obtenu l'a été en distillant dans une cornue en

grès, un mélange formé de 625 gr. acétate de soude et de 250 gr. acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que j'aie eu retiré 280 gr. environ de produit. Puis je l'ai rectifié par une seconde et même une troisième distillation, sur l'acétate de soude bien desséché.

Caractères physiques et chimiques. — L'acide acétique pur est cristallisable (solide en hiver généralement) en lames minces, incolores, transparentes, d'une odeur vive et piquante, caractéristique. Mélangé avec l'eau, il augmente de densité jusqu'à une certaine proportion, puis en diminue de nouveau : le maximum correspond à 77,2 p. d'acide et 22,8 p. d'eau. La densité à $+ 15^{\circ}$ est 1,063.

La saveur est piquante et même caustique : fusible à $+ 16^{\circ}$; bouillant à 120° , il donne des vapeurs inflammables qui, en brûlant avec une flamme bleue, donnent de l'eau et de l'acide carbonique : il est soluble dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions.

100 gr. de cet acide sont saturés par 88 gr. 33 de carbonate de soude pur et anhydre.

L'acide acétique est un hydrate de radical acétyle ; quant à ses caractères et à ceux de ses sels, nous les avons donnés au sujet de l'acétate neutre de cuivre ; nous n'y reviendrons donc pas ici.

Usages industriels et pharmaceutiques. — L'acide acétique cristallisable est usité comme stimulant dans les migraines et les syncopes ; il est caustique, et peut même servir à produire la vésication.

En pharmacie, seul ou avec le vinaigre de vin, il forme le véhicule des « vinaigres médicaux » servant à dissoudre certains principes médicamenteux ; ces vinaigres se pré-

parent par macération : citons les vinaigres « anglais », « camphré », « antiseptique », de « colchique » et de « scille ».

Enfin, à son maximum de concentration, il est employé dans les laboratoires et en photographie.

Le vinaigre radical, ou esprit de Vénus, est obtenu par la distillation sèche de l'acétate neutre de cuivre ; il a les mêmes propriétés que l'acide cristallisable, dont il diffère seulement par l'odeur due à un peu d'acétone ; inscrit au Codex 1866, il n'a pas été maintenu à celui de 1884.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Directeur de l'Ecole,

J.-E. DIACON.

